

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-21604

①Int. Cl.³
B 01 D 13/00識別記号
1 0 2庁内整理番号
7433-4D

③公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の教 1
審査請求 未請求

(金 4 頁)

④半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内②特 願 昭54-95086
②出 願 昭54(1979)7月27日
②発 明 者 植村忠廣②発 明 者 泉原優
大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内②出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

②発 明 者 春宮紀郎

明 示 書

1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

2. 発明の概要

多孔性支持体膜上に阻障層としてフルフリルアルコールを主成分とする無荷重合体からなる半透性薄膜を設けた複合膜を用いて液体を分離する装置として、被分離原液に阻障層を、並流透過膜および多孔性阻障層からなる重金屬イオンの制御剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は前述の半透性複合膜を用いて逆浸透法により塩類濃度濃度を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、非荷重セルローズ膜に代表されるロブ (Lob) 膜とポリスルホン、塩化ビニル塩化ビニル、酢酸セルローズ、硝酸セルローズなどからなる支持体膜上に阻障層としてフルフリルアルコールの無荷重合体からなる薄膜を設けた複合膜 (米願特許第3926798号)、ポリアミド系支持体膜上に無荷重ポリエチレン・イオンからなる阻障層を設けた半透性複合膜 (特願第52-127481号公報) などによって表される半透性の複合膜 (コンポジット・メンブラン) が知られているが、特許第52-127481号公報の複合膜は非荷重セルローズ系のロブ膜から成り、膜、アルコールおよび塩類濃度による加水分解を受け難く、電解による膜性能の低下がないこと、さらに支持体膜と阻障層を構成する半透性薄膜とを多孔性からなる多孔性膜と、多孔性膜の間に

特開58- 21604(2)

などを濃縮し、その存在下重縮合して得られる架橋重合体を降離剤とする複合膜が卓越した選択的分離能を有することを見出し、先般提案した。

しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などをろ過装置とすることを目的とすると、該海水あるいは工業用水に含まれる微細物や腐蝕または貝類などが逆浸透装置に汚損や腐蝕を及ぼすための害内に行き、蓄積するのを防止する必要がある。そのため、該海水または工業用水中には塩素が導入され、海水や工業用水中の微生物、藻類、貝類に起因するトラブルを防止するのが普通である。しかるに、前述フルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を降離剤とする複合膜によつて培養含有物処理装置を長期間に亘つて処理すると、その卓越した選択的分離能が低下してくるという工業上の問題があった。

本発明者らはこの技術的課題にもとづきフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を降離剤とする半透性複合膜（以下、F A 系複合膜という）の選択性の低下について鋭意検討を行なつた

- 3 -

結果、該F A 系複合膜の選択的分離能を低下させることなく、工業的に逆浸透分離膜として使用し得る本発明を見出したものである。

すなわち、本発明の目的はF A 系複合膜の卓越した選択的分離能を長期間に亘つて、実質的に低下させることなく、後述処理装置を媒体分離する手段を提供することである。他の目的はF A 系複合膜を逆浸透膜とする媒体分離において、特に付着物や膜の劣化を必要とせず、大規模な処理分離手段として容易に実施できる媒体分離膜を提供することである。

このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的に以下に詳述する方法によつて工業的に容易に達成することができ、

本発明に用いられる逆浸透膜はF A 系複合膜であり、具体的には前記米国特許第3,926,798号明細書に記載されているポリメルホン、遊離化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、遊離セルロースなど、好ましくは、ポリメルホンからなる媒体

- 4 -

膜上フルフリルアルコールと腐蝕などの酸触媒を含有する水溶液を流通して加熱重合せしめ、フルフリルアルコールの架橋重合体からなる降離剤を形成せしめた複合膜、フルフリルアルコールとイソナフチル酸、イソレトール、ソルビトールなどの多価アルコールを及び該酸からなる反応成分を含む溶液を支持媒体上に塗布し、加熱重合せしめて得られる複合膜を挙げることができる。特に本発明に用いるF A 系複合膜として本発明者らが先に提案した特開第53-14846号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

・次の一般式Aで示される化合物



またはグリニール基を有する炭素数2〜5の有機物である]

・前記Aの化合物の分子間重合物

・前記Aの化合物と炭素数2〜3のエポキシ化合物、炭素数2〜8の多価アルコール、ポリニテンオキサイドまたはカルムアルゲリドから選ばれる少なくとも1種との混合物
前記Aの分子間重合物と炭素数2〜8の多価アルコール、炭素数2〜17の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびトリアビドコフルフリルアルコールから選ばれる少なくとも1種との混合物

前記Aの化合物の具体例としては、1,3,5-トリス〔ア-ヒドロキシエチル〕イソナフチル（以下、HEN10と略す）、ビス〔2-ヒドロキ

特開55-21604(3)

THFICを用いた場合には、THFICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、融媒として硫酸を加え、140℃で10分間加熱後圧下で生成水を含む原料の水を除去することにより、THFICの分子間結合物が得られる。

出発原料の1つであるエポキシ化合物の具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエタレングリコール、グリセリン、ソルビトール、インソールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シロウ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンエトラカルボン酸、ブタンエトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

硫酸酸としては、硫酸が最も好ましいが、その塩化カルシウム塩、ベンゼンカルシウム塩、トルエンカルシウム塩、リン酸、硫酸等も使用できる。反応成分と酸成分の重量比は、その割合せにより適宜なことが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の反応成分を

-7-

用いた場合には1:50-1:100程度とするのが良い。

酸液には前記の反応成分、酸成分、水もしくは水溶性有機溶媒の他に、支持体を劣化させない溶媒（ポリスルホン支持体の場合には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等）が加えられてもよく、また支持体強度の増強を向上させて粘度を均一に付着させるために界面活性剤（例えばアモニウム界面活性剤、ノニオン界面活性剤）などが加えられてもよい。

本発明の特徴はこのようなスルフィドアルコールを反応成分とする架橋化合物からなる導電性導熱性として設けた半導体装置の形成した導電的層、導熱性を同時に且つて維持するため、粉末や工業用水などの製造過程で形成された微細な、金属微粒子および/または無機微粒子および金属イオン錯体剤を添加するものである。

ここで、無機微粒子としては、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸鉄カルシウムなどを例示することができ、また金属微粒子としては

-8-

重亜硫酸ナトリウム、重硫酸バリウム、重硫酸カルシウムなどを例示することができ、好ましくは、重亜硫酸ソーダ（Na₂SO₃）が良い。

また、重金属イオン錯体剤としては、鉄、銅、ニッケル、マンガンなどの重金属イオンに配位するもの、例えば、エタレングリコール酸（EGTA）、クエン酸、酢酸、エトトリオ酢酸（ETDA）、クエン酸、酢酸、エトトリオ酢酸、1,2-ジアミノエタノールアミン、0-フェニルアセトン、トリエタノールアミン、0-フェニルアセトン、エトトリオ酢酸などがあり、好ましくは、アミノ基とカルボン基を含むヤレート配位基を有するエトトリオ酢酸、酢酸などの多価酢酸、クエン酸などのヒドロキゲン酸が良い。

酸媒酸液への無機微粒子および/または金属微粒子の添加は、反応成分中に含まれる塩素、

硫酸成分を決定するのがよいが、通常の導電の場合には10-1000ppm、好ましくは20-500ppmの範囲でよい。

本発明によつて、A系架橋剤の反応成分が長時間に亘つて低下せず、安定した液体分離が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、A系架橋剤は導熱性導電性中に無機微粒子および/または金属微粒子を添加し、導電性導熱性中に塩素が含有されていなくてもその反応成分が低下することを免れ、その導電性導熱性中に塩素が含有される導電性導熱性材料と見られる。もちろん、無機微粒子および/または金属微粒子と金属イオンをそれぞれ無機酸で塩媒酸液中に添加しても、A系架橋剤の導電性の低下を免れられないが導電性導熱性

は装置上制約となることは明らかであり、工業的にはない。

さらに驚くべきことには、本発明においては、必ずしも担体担持剤の存在限量に見合う量の亜硝酸塩および/または亜硫酸塩を添加しなくても亜硝酸イオンと亜硫酸イオンが共存すれば、PAA系複合膜の機械的強度を顕著に向上させることができるという点であり、したがって、亜硝酸塩および/または亜硫酸塩の添加量を可及的に少なくすることができるとする。

これに対して本発明によれば、

(1) 組込率が少なくとも90%、透過水速率が少なくとも0.05 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ という優れた選択分離性能を有するPAA系複合膜を用いて担体担持剤を長時間浸透分離しても、その初期の性能が実質的に低下しない。

(2) 担体担持剤にさらけられた所望の担体担持剤および/または担体担持剤をさらに亜硝酸イオンと亜硫酸イオンを添加していくことで機械的強度を長時間浸透分離後も維持でき、操作が簡便で、高

-11-

実施例50-21804(4)

担体担持剤を必要とせず、従来の浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

またPAA系複合膜の有用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

55%の塩化ナトリウム、500 ppmのエチレンジアミンと酢酸ナトリウム(EDTA), 50 ppmの亜硫酸塩ナトリウムを含む水溶液をpH 6.5に調整して、逆浸透膜の予備洗浄とし、循環方式で、スルホン化ポリアルファルコール系逆浸透膜(水田発特 第572679号に上つて作つた)の性能を連続的に測定した。24時間後の性能は、食塩排除率93.7%, 透水量0.30 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。測定を2000時間継続して、評価したところ、食塩排除率93.5%, 透水量0.29 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ とほとんど変化しなかつた。この間原水は約8日毎に新しいものと交換して、蓄積する汚れを防いだ。

-12-

比較例1

EDTAを全く加えない以外、実施例1と同じ様、同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率92.4%, 透水量0.25 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。性能は2000時間後、食塩排除率92.7%, 透水量0.50 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ となり、食塩排除率が維持されなかつた。

実施例2

実施例1のEDTAの代わりに500 ppmの加えられた水を用いて、実施例1と同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率92.5%, 透水量0.25 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{日}$ であつた。性能は、5000時間後も実質的に維持された。

比較例2

実施例1において、亜硫酸塩ナトリウムを加え

つた。

特許代理人 原レ株式会社

昭 61.9.10 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第 95088 号(特開 昭
54-21804 号, 昭和54年 2月 28 日
発行 公開特許公報 54-217 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B01D 13/00	102	5014-40

明 細 書 中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。
- 「亜硫酸ガスは水に添加すると水のpHによって重亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り除いた亜硫酸塩、重亜硫酸塩の形で添加するの

手 続 補 正 書

昭和 年 61.6.18 日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第95086号

2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋墨町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊 藤 昌 典

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

および「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別 紙

特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフルアル
ルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透
性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離する
に際して、被処理原液に亜硫酸塩、重亜硫酸塩、
亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに
重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とす
る半透性複合膜による液体分離法。